I.
Über einige physicochemische Konstanten von Merkuro- und Merkurisalzen.

II.
Über die Reduktion des Strychnins mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor.

INAUGURAL-DISSERTATION
VERFASST UND DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER
KÖNIGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
WÜRZBURG
ZUR
ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
VORGELEGT
AM 22. JUNI 1904

VON
CHRISTOPH HEIMBUCHER
AUS DIETFURT.

ACAD. LUGD.BAT. BIBL.

WÜRZBURG
DRUCK DER STAHEL'SCHEN KGL. HOFBUCHDRUCKEREI
1904.

Dem Andenken meiner lieben Mutter

gewidmet.

Der erste Teil nachstehender Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn *Dr. H. Ley*, der zweite auf Anregung des Herrn Prof. *Dr. J. Tafel* im Chemischen Institut der Universität Würzburg ausgeführt.

Diesen meinen hochverehrten Herren Lehrern bin ich für die Bemühungen und Ratschläge bei der Ausführung nachstehender Untersuchungen, sowie für das mir stets bewiesene Wohlwollen zu ganz besonderem Danke verpflichtet.

I.

Über einige physicochemische Konstanten von Merkuro- und Merkurisalzen.

A. Über die Hydrolyse einiger Merkuro- und Merkurisalze.

Die Hydrolyse der Salze, die Zerlegung derselben in Säure und Base unter dem Einfluss des Wassers, wird nach der Theorie der elektrischen Dissociation von *Arrhenius* *) dadurch erklärt, dass das Wasser als Elektrolyt bis zu einem bestimmten Gleichgewicht in $H^{\cdot}$ und OH'-Ionen im Sinne der Gleichung:

$$H_2O = H^{\cdot} + OH'$$

zerfallen ist und daher als allerdings sehr schwache Säure und Base auftreten kann. Wie jede andere Säure besitzt daher auch das Wasser, wenn auch in sehr geringem Grade die Fähigkeit aus einem Salz die Säure frei zu machen, ebenso aber auch wie jede Base die Fähigkeit, aus einem Salz die Base frei zu machen. Das Wasser wird also jedes Salz bis zu einem gewissen Grade in Säure und Base spalten können. Diese Zerlegung wird merklich, wenn: 1) die dem Salz zugrunde liegende Säure oder Base sehr schwach ist z. B. bei Cyankalium, Phenolnatrium, Natriumkarbonat, Borax, ferner bei den Chlorhydraten schwacher, organischer Basen, wie Anilinchlorhydrat, Harnstoffchlorhydrat u. s. w.; 2) wenn beide Bestandteile aus denen das Salz entstanden ist, sehr geringe Stärke besitzen, z. B. Anilinacetat, Ammoniumphosphat, Ammoniumkarbonat, Aluminiumacetat, Eisenacetat, Bleiacetat.

Nach *Arrhenius* kann aus der Konstanten der Hydrolyse eines binären Salzes (Cyankalium, Anilinacetat, Phenolnatrium) die Stärke des basischen oder sauren Bestandteils ermittelt werden.

Da die elektrolytische Dissociation des Wassers mit der Temperatur stark zunimmt, tritt die Hydrolyse der Salze besonders bei höherer Temperatur stark hervor.

---

*) Zeitschr. f. phys. Chemie. 5. 1. (1890).

Auf unorganischem Gebiete ist die Erscheinung der Hydrolyse deutlich vorhanden bei den Salzen der zweiwertigen Metalle

Be, Zn, Cd, Cu, Hg, UrO_2

ferner bei den Salzen der höherwertigen Metalle

Al; Fe; Cr; Ce; Pb; Sn.

Ich habe die hydrolytische Spaltung einiger Merkuri- und Merkurosalze etwas eingehender studiert und damit schon früher von Herrn *Dr. Ley* begonnene Versuche*) ergänzt.

Die elektrochemischen Eigenschaften der Merkurisalze werden in hervorragender Weise durch die Art der Bindung des Metalls bestimmt, sodass man zwei Klassen von Salzen unterscheiden kann: 1) Salze mit Quecksilber-Sauerstoffbindung, 2) Salze, in denen das Quecksilber an Halogen, Kohlenstoff oder Stickstoff gebunden ist. Nur bei den unter 1) genannten Verbindungen besteht ausgesprochene Neigung zur elektrolytischen, wie hydrolytischen Dissociation, während die Quecksilber-Halogensalze weit geringer elektrolytisch und hydrolytisch dissociiert, bei den Quecksilber-Kohlenstoff- und Quecksilber-Stickstoff-Salzen diese Dissociation aber überhaupt nicht mehr deutlich nachweisbar ist. Diesem Umstande ist auch die grosse Zahl „anomaler Reaktionen" der unter 2) genannten Salze zuzuschreiben, von denen manche, besonders die, welche das Quecksilberatom am Kohlenstoff und Stickstoff gebunden enthalten, in manchen Fällen gar nicht mehr den Charakter eines echten Salzes erkennen lassen.

Ob auch bei den Merkurosalzen ein derartiger vom Anion des Salzes herrührender Einfluss hinsichtlich der Dissociation vorhanden, ist noch nicht mit Bestimmtheit entschieden. Falls ein solcher vorhanden, ist er sicher weit geringer als bei den Merkurisalzen. a) Als Quecksilbersauerstoffsalze wählte ich zunächst die Salze einer äusserst starken Säure, der Überchlorsäure. Diese Salze gehören, wie die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit beweisen (s. S. 25 u. 26) beide zu den sehr stark dissociierten ternären Salzen und besitzen vor allen anderen Quecksilbersauerstoffsalzen die Eigenschaft, sich in reinem Wasser klar aufzulösen. Dies ist insofern vorteilhaft, als dadurch die Hydrolyse ungetrübt zur Erscheinung gelangt, während sie bei den meisten anderen Salzen dieser Art durch den hier nötigen Zusatz überschüssiger Säure teilweise oder vollständig zurückgedrängt wird. b) Um

*) *Ley*, B. B. 30. 2192.

den von der Art der Bindung des Quecksilbers herrührenden Einfluss auf die Hydrolyse seiner Salze klar hervortreten zu lassen, wurde auch ein Nichtsauerstoffsalz der Merkurireihe, nämlich das Sublimat näher untersucht.

Die Hydrolyse des Merkuro- und Merkuriperchlorats verläuft höchstwahrscheinlich im Sinne der Gleichungen:

$$Hg_2(ClO_4)_2 + H_2O = Hg_2\left\langle\begin{matrix} OH \\ ClO_4 \end{matrix}\right. + HClO_4$$

$$\text{resp.: } Hg(ClO_4)_2 + H_2O = Hg\left\langle\begin{matrix} OH \\ ClO_4 \end{matrix}\right. + HClO_4$$

Diese Annahmen lassen sich durch die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Gleichgewichtszustände prüfen. Da aber nur bei wenigen Verdünnungen die prozentische Hydrolyse gemessen wurde und die in verdünnter Lösung erhaltenen Werte wegen ihrer Kleinheit noch dazu unsicher sind, wurde vorläufig auf die Berechnung der Resultate an der Hand des Massenwirkungsgesetzes verzichtet.

Es konnte sowohl aus der Inversions- als auch der Leitfähigkeitsmethode nachgewiesen werden, dass die Hydrolyse des Merkuroperchlorates kleiner ist als die des Merkuriperchlorates, Merkurihydroxyd ist demnach eine schwächere Base als Merkurohydroxyd, worauf auch das sonstige chemische Verhalten hinweist.

Merkurichlorid, ein wenig dissociiertes Quecksilbersalz, ist auch wenig hydrolysiert. Einen oberen Grenzwert der Hydrolyse berechnete *Ley* *) aus seinen genauen Messungen der Leitfähigkeit dieses Salzes. Später bestimmte *Luther* **) die 3 Dissociationskonstanten des Sublimates:

$$HgCl_2 = Hg^{\cdot\cdot} + 2\,Cl'$$
$$HgCl_2 = HgCl^{\cdot} + Cl'$$
$$HgCl^{\cdot} = Hg^{\cdot\cdot} + Cl'$$

und konnte daraus die dem nichthydrolysierten Sublimat zukommenden Leitfähigkeitswerte ermitteln und durch Kombination dieser Zahlen mit denen von *Ley* die prozentische Hydrolyse des Sublimates berechnen. Er fand dieselben um ein Geringes kleiner als *Ley*. Es ist nun von Interesse, dass auch der direkte Nach-

---

*) Zeitschr. f. phys. Chem. **30**. 193.
) „ „ „ „ **47. 107.

weis der $H^{\cdot}$-Ionen in einer Sublimatlösung gelungen ist und die Konzentration derselben der Grössenordnung nach mit denen von *Ley* bezw. *Luther* berechneten übereinstimmt.

Nachweis und Messung der Hydrolyse.

Die hydrolytische Spaltung von Metallsalzlösungen kann auf dieselbe Weise nachgewiesen werden wie kleine Mengen Wasserstoff- bezw. Hydroxylionen. Für sauer reagierende Lösungen kommen in Betracht:

1) Die Indikatorreaktion.
2) Die Möglichkeit der Titration der Lösungen durch Alkali.
3) Katalytische Wirkungen der $H^{\cdot}$ = Ionen, besonders die Verseifung von Methylacetat und die Inversion von Rohrzucker.
4) Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit.

Zu quantitativen Bestimmungen lassen sich nur die unter 3) und unter Umständen die unter 4) aufgeführten Methoden benützen, welche auch bei dieser Arbeit zur Anwendung kamen.

Methylacetatkatalyse.

Die Methode der Methylacetatverseifung sollte zur Bestimmung der Hydrolyse des Merkuroperchlorats in folgender Form angewendet werden. Eine Lösung des Salzes sollte mit einer bestimmten Menge Methylacetat versetzt, nach Verlauf einiger Zeit das Merkuroperchlorat durch überschüssiges ganz neutrales Kaliumchlorid ausgefällt und in einem Teile des so erhaltenen Filtrates die Menge der durch Verseifung frei gewordenen Essigsäure durch Titration bestimmt werden.

Der Versuch ergab jedoch, dass sich durch Vermischen einer $\frac{1}{5}$ norm. Merkuroperchloratlösung mit 0,9 g Methylacetat nach etwa 3—4 tägigem Stehen unlösliches Merkuroacetat gebildet hatte. Letzteres konnte durch eine Analyse als solches identifiziert werden.

Analyse: 0,1251 g Substanz gaben 0,1126 g HgS.
Für $Hg_2(C_2H_3O_2)_2$ berechnet: 77,25 % Hg.
gefunden: 77,58 % „

Da sich hierdurch die Berechnung der Resultate sehr kompliziert hätte, wurde auf eine weitere Anwendung der Methode verzichtet.

Zuckerinversion.

Wenn die Zuckerinversion zur Bestimmung der Hydrolyse benutzt werden soll, sind einige Vorfragen zu erledigen.

Bereits früher hat *Ley* *) nachgewiesen, dass die Drehung des Rohrzuckers bei Gegenwart von Metallsalzen nicht wesentlich verändert und ebenso die Dissociation der letzteren durch Rohrzucker nicht wesentlich beeinflusst zu werden scheint. Es mussten aber nun noch folgende Fragen entschieden werden.

1) Übt der Rohrzucker einen beträchtlichen Einfluss auf die Dissociation hydrolysierter Salze aus?

Um diese Frage zu erledigen, prüfte ich die äquivalente Leitfähigkeit von Anilinchlorhydrat bei verschiedenen Verdünnungen mit und ohne Gegenwart von Rohrzucker. Es ergaben sich folgende Werte:

v	Λ	Λ_1	$\frac{\Lambda}{\Lambda_1}$	Temp.: 25⁰
32	92,3	106,9	0,857	
64	98,0	113,8	0,856	
128	103,6	121,0	0,861	
256	110,1	129,8	0,867	

Hierbei bedeutet Λ die Leitfähigkeit bei Anwesenheit von Zucker und Λ_1 diejenige ohne Zucker. Die angewandte Zuckerlösung war 7,5 %ig.

Aus den erhaltenen Zahlen ist ersichtlich, dass zwar die Leitfähigkeit durch Zucker beträchtlich herabgedrückt wird, was durch eine verminderte Wanderungsgeschwindigkeit in dem veränderten Medium bedingt ist. Die Dissociation dürfte aber keine Änderung erlitten haben, da das Verhältnis $\frac{\Lambda}{\Lambda_1}$ nahezu konstant bleibt, woraus geschlossen werden kann, dass auch der Dissociationsgrad $x = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ derselbe geblieben ist. Eine weitere wesentliche Stütze für diese Annahme liegt darin, dass die mit Hilfe der Inversionsmethode ermittelten Zahlen für die prozentische Hydrolyse des Anilinchlorhydrats fast gleich sind denen von *Bredig* **) nach der Leitfähigkeitsmethode erhaltenen. (s. S. 20).

---

*) *Ley*, Zeitschr. f. phys. Chem. 30. 193.

**) *Bredig*, „ „ „ „ 13. 289.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit der Salzsäure, welch' letztere durch Einleiten von reinem Chlorwasserstoffgas in Leitfähigkeitswasser bereitet wurde, bei den Verdünnungen 500 und 1000 ergab folgendes.

v	Λ	Λ_1	$\frac{\Lambda}{\Lambda_1}$	$T = 25^0$
500	354,4	403,9	0,878	
1000	336,4	403,9	0,838	

Hier ist also ebenfalls ein sehr beträchtlicher Rückgang der Leitfähigkeit zu konstatieren. Doch ist das Verhältnis $\frac{\Lambda}{\Lambda_1}$ hier nicht mehr konstant. Aus dem Verlauf der Λ Werte (bei Gegenwart von Zucker) scheint aber hervorzugehen, dass die Salzsäure unter diesen Verhältnissen schon völlig dissociiert ist. Der Rückgang der Leitfähigkeit rührt also daher, dass durch Rohrzucker die Reibung vergrössert und dadurch die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen verkleinert wird.

2) Es blieb nun noch die Frage offen, ob die zu untersuchenden Quecksilbersalze von Rohrzucker reduziert werden. Um dies zu prüfen, mischte ich eine bestimmte Menge Merkuroperchloratlösung von bekanntem Gehalt mit der gleichen Menge 15 %iger Zuckerlösung und prüfte von Zeit zu Zeit den Titer der Mischung, indem ich das Quecksilber mit etwas mehr als der berechneten Menge einer Chlorkaliumlösung von bekanntem Gehalte ausfällte und als Calomel zur Wägung brachte. In analoger Weise wurde auch eine salpetersaure Lösung von Merkuronitrat geprüft. Im folgenden seien einige derartig ausgeführte Analysen angeführt.

20 ccm $Hg_2(ClO_4)_2$ = Lösung (1 ccm = 0,06138 g Hg Cl) gemischt mit 20 ccm 15 %iger Zuckerlösung am 8. November. 20 ccm dieser Mischung enthielten am 13. November 0,6130 g Hg Cl. 20 ccm einer Mischung der gleichen Lösungen, welche am 11. November bereitet wurde, enthielten am 21. November 0,6140 g Hg Cl. Desgleichen ergab ein Gemisch von Merkuronitratlösung (1 ccm derselben = 0,03708 g Hg Cl) mit Zuckerlösung nach 29 tägigem Stehen einen Gehalt von 0,3712 g Hg Cl in 20 ccm. Es dürfte dadurch nachgewiesen sein, dass ein reduzierender Einfluss des Rohrzuckers auf eine Merkuroperchloratlösung bei gewöhnlicher Temperatur entweder ausgeschlossen ist oder sicher erst nach

sehr langer Zeit bemerkbar wird. Für Merkurichloridlösungen gilt dasselbe, da auch nach mehrwöchigem Stehen eines Gemisches von Sublimat mit Rohrzuckerlösung keine Trübung zu bemerken war. Beim Merkuriperchlorat scheint zwar eine kleine Einwirkung stattzufinden, weil die Inversionskonstanten mit der Zeit anwachsen. (s. S. 17 u. 18). Da dies aber nur in geringem Masse der Fall ist, dürften erhebliche Fehler dadurch nicht bedingt werden.

Theorie der Untersuchungsmethode.

Die Inversion von Rohrzucker ist eine Reaktion erster Ordnung, verläuft also nach dem Schema:

$$k = \frac{1}{t} \log \text{nat.} \frac{a}{a - x}$$

Hierbei bedeutet a die Konzentration des Rohrzuckers zu Anfang, x die zur Zeit t umgewandelte Menge desselben und k die Inversionskonstante. Den Konzentrationen sind aber die Drehungswinkel des Rohrzuckers proportional. Werden diese in die Gleichung eingesetzt, so ergibt sich:

$$k = \frac{1}{t} \log \text{nat.} \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha_0'}$$

Hierbei bedeutet α_0 die dem ursprünglich vorhandenen Rohrzucker zukommende Rechtsdrehung α_0' die Linksdrehung nach vollendeter Inversion und α die zur Zeit t vorhandene Rechtsdrehung. α, α_0 und α_0' sind in gewöhnlichen Graden t in Stunden ausgedrückt. α_0'. lässt sich leicht nach der Relation

$$100 : R = 34{,}04 : L$$

berechnen. R ist hier die ursprüngliche Rechtsdrehung und L die der vollständigen Inversion entsprechende Linksdrehung.

Ich ermittelte nun bei 25° die Inversionskonstante k für Wasserstoffionen von bestimmter Konzentration ($\frac{1}{256}$ $HClO_4$). Da, besonders bei sehr stark dissociierten Säuren, die Inversionsgeschwindigkeit der Konzentration der Wasserstoffionen genau proportional ist, so muss bei einer bestimmten Verdünnung v der letzteren $Kv = C$ eine Konstante darstellen. Daraus berechnet

sich die prozentische Hydrolyse eines sauren Salzes nach der Gleichung:

$$p = \frac{100\,kv}{C}$$

wobei k die bei der Verdünnung v ermittelte Inversionskonstante des Salzes bedeutet.

Das Arbeitsverfahren.

Die Methode, deren Ausführung schon von verschiedenen Seiten beschrieben wurde und die auch ich anfangs nach diesen Angaben gestaltete, musste im Verlaufe meiner Arbeit einige Abänderungen erfahren, weshalb im folgenden das spezielle Arbeitsverfahren etwas näher dargestellt werden soll. Die Versuche wurden in einem auf 25⁰ konstant gehaltenen Thermostaten ausgeführt und reinste, von *Kahlbaum* bezogene Saccharose benützt. Zunächst stellte ich mir in einem Messkölbchen mit Hilfe von Leitfähigkeitswasser eine 15 %ige Zuckerlösung her, welche durch längeres Kochen sterilisiert wurde. Dieselbe hielt sich gewöhnlich 8—14 Tage unverändert, nach welcher Zeit sich aber Pilzbildung in derselben bemerkbar machte. Eine bestimmte Menge dieser Zuckerlösung wurde mit dem gleichen Volumen der zu untersuchenden sauren Flüssigkeit gemischt und in Reagensröhren aus Kaliglas, die mit Gummistopfen und Kapillarrohr verschlossen waren, zur Inversion gebracht. Die Reagensröhren wurden zuerst mit einem Gemisch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure und hierauf längere Zeit mit heissem Wasserdampf behandelt und auch die Gummistopfen ausgekocht. Trotz dieser Vorsichtsmassregeln konnte ich keine Konstanten erhalten. Ähnliche unbefriedigende Resultate lieferten Versuche, die in Fläschchen mit eingeschliffenen Stopfen von ca. 100 ccm Inhalt ausgeführt wurden, nachdem letztere vorher in derselben Weise wie die Kaligläser behandelt worden waren. Ich verfuhr daher folgendermassen: Reagiercylinder aus Jenenser Hartglas wurden zunächst einige Tage lang mit konzentrierter Salzsäure stehen gelassen, dann mit Schwefelsäure und Kaliumbichromatmischung behandelt und hierauf jedes ca. 20—30 Minuten lang ausgedampft. Alsdann wurden dieselben im Trockenschrank sorgfältig getrocknet und vor dem Gebläse etwas ausgezogen sodass eine Art von Trichter

gebildet wurde. Nachdem ich das Flüssigkeitsgemisch hineingebracht hatte, schmolz ich das Rohr zu. Unmittelbar vor dem Einbringen der Röhren in den Thermostaten wurde ein Teil der Mischung zur Polarisation gebracht. Die Beobachtung machte ich im 2 dm Rohr mit Hülfe eines grossen Halbschattenapparates von *Schmidt* und *Haensch*, welcher auf 0,01° abzulesen gestattete. Eine Korrektion der t Werte in der Formel $k = \frac{1}{t} \log nat. \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha_0'}$, wie sie von *Trevor* *) angebracht wurde, konnte bei meinen Versuchen ausser acht gelassen werden, da die kurze Zeit des Anwärmens und Abkühlens gegenüber der langen Inversionsdauer nicht in Betracht kommt. Die auf diese Weise erhaltenen Werte für die Konstanten stimmten in Anbetracht der geringen Mengen Wasserstoffionen sehr gut untereinander überein.

Resultate.

In der folgenden Tabelle (I) sind die Inversionskonstanten für Überchlorsäure von der Verdünnung 256 angegeben. Bei der Berechnung der Konstanten wurden statt der natürlichen die dekadischen Logarithmen zugrunde gelegt. Die hier wie zu allen übrigen Versuchen verwandte Überchlorsäure stellte ich teils selbst her, teils bezog ich dieselbe von *Merck*. Sie war salz- und schwefelsäurefrei und besass annähernd die von *Ostwald* angegebene Leitfähigkeit, nämlich $\Lambda_{32} = 401{,}4$ (nach *Ostwald* = 399)

Tabelle I.

t	$\alpha + \alpha_0$	$\alpha + \alpha_0'$	$\log \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha_0'}$	k
	1) $\alpha_0 = 9{,}80°$; $HClO_4 . v = 256$			
23	12,64	13,13	0,01651	0,000718
40	12,28	13,13	0,02906	0,000726
62	11,86	13,13	0,04418	0,000713
80	11,13	13,13	0,06403	0,000744
			Mittel:	0,000725

*) *Trevor*, Zeitschr. f. phys. Chem. **10**. 321.

t	$\alpha + \alpha_0$	$\alpha + \alpha_0'$	$\log \frac{\alpha_0 + \alpha^{0\prime}}{\alpha + \alpha^{0\prime}}$	k
	2) $\alpha_0 = 9{,}83$			
17	12,81	13,17	0,01204	0,000708
22	12,69	13,17	0,01613	0,000733
			Mittel:	0,000721
	3) $\alpha_0 = 9{,}81$			
22	12,68	13,15	0,01581	0,000719
44	12,22	13,15	0,03186	0,000724
			Mittel:	0,000722

Der aus den 3 Beobachtungen für k v: 0,1866 0,1846 und 0,1848 erhaltene Mittelwert 0,185 wurde als Konstante C den folgenden Beobachtungen zu Grunde gelegt.

Merkuroperchlorat.

Dasselbe wurde in vollständig reinem Zustande auf folgende Weise gewonnen. Reinstes, aus mehrfach umkrystallisierten Merkuronitrat durch Fällen mit chlor- und kohlensäurefreier Natronlauge erhaltenes Merkurooxyd löste ich in der äquivalenten Menge Überchlorsäure. Aus dieser Lösung schied sich nach dem Einengen auf dem Wasserbade beim Erkalten im Vacuumexsiccator das Merkuroperchlorat in wasserhellen, zerfliesslichen Nädelchen ab. Diese wurden auf dem Tonteller abgepresst, dann noch zweimal aus Wasser umkrystallysiert und hierauf in Leitfähigkeitswasser aufgelöst. Ich bestimmte den Quecksilbergehalt dieser Lösung teils direkt als Hg Cl, teils als Hg S nach vorheriger Oxydation mit Brom. Es sei hierbei darauf hingewiesen, dass die Bestimmung als Calomel immer niedrigere Werte lieferte wie die als Sulfid und daher letztere Bestimmungsweise vorzuziehen ist. Auch *Richards* und *Archibald**) weisen darauf hin, dass bei Bestimmung des Quecksilbers als Chlorür Vorsicht geboten erscheint.

Um einen etwaigen Überschuss an Säure im Salz zu ermitteln, bestimmte ich die Gesamtmenge derselben, indem ich das Quecksilber mit überschüssiger 0,1 n H Cl fällte und dann den Überschuss der Säure mit Barytlauge (9,3 ccm = 10 ccm 0,1 n) zurücktitrierte. Ich fällte 10 ccm der Lösung, welche laut Analyse

*) Zeitschr. f. phys. Chemie. 40. 384.

0,6138 g Hg Cl enthielt mit 52 ccm 0,1 n H Cl. Zum Zurücktitrieren verbrauchte ich 48,4 ccm Barytlauge statt der berechneten Menge von 48,36 ccm. Der Überschuss an Säure ist also praktisch zu vernachlässigen. Die Lösung des Merkuroperchlorats ist, wie ich durch Leitfähigkeitsmessungen nachweisen konnte, sehr lange haltbar und zersetzt sich nicht. Die Hydrolyse dieses Salzes geht aus seiner stark sauren Indikatorreaktion gegen Lackmus hervor. Ebenso weist die grosse Differenz der Leitfähigkeitswerte

$$\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 53{,}8$$

auf Hydrolyse hin s. S. 25. In der folgenden Tabelle (II) sind die für dieses Salz ermittelten Inversionskonstanten bei den Verdünnungen 5,10 und 20 enthalten.

Tabelle II.

t	$\alpha + \alpha_0'$	$\alpha_0 + \alpha_0'$	$\log \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha_0'}$	k
	1) $\alpha_0 = 9{,}52$; $\frac{Hg_2(ClO_4)_2}{2}$ v = 5			
25	11,94	12,76	0,02885	0,00115
42	11,26	12,76	0,05431	0,00129
				Mittel: 0,00122
	2) $\alpha_0 = 9{,}83$			
18	12,62	13,17	0,01853	0,00103
41	11,76	13,17	0,04918	0,00120
				Mittel: 0,00112
	1) $\alpha_0 = 9{,}83$; $\frac{Hg_2(ClO_4)_2}{2}$ v = 10			
14	12,91	13,17	0,00900	0,000643
19	12,81	13,17	0,01204	0,000633
40	12,42	13,17	0,02547	0,000636
63	11,99	13,17	0,04077	0,000647
88	11,58	13,17	0,05588	0,000635
				Mittel: 0,000639
	2) $\alpha_0 = 9{,}67$			
23	12,53	12,95	0,01453	0,000626

t	$\alpha + \alpha_0'$	$\alpha_0 + \alpha^{0\prime}$	$\log \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha^{0\prime}}$	k
	3) $\alpha_0 = 9{,}95$			
43	12,54	13,33	0,02653	0,000617
67	12,15	13,33	0,04025	0,000601
				Mittel: 0,000609

4) $\alpha_0 = 10{,}96 \frac{Hg_2(ClO_4)_2}{2} . v = 20$

t	$\alpha + \alpha_0'$	$\alpha_0 + \alpha^{0\prime}$	$\log \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha^{0\prime}}$	k
28	14,33	14,69	0,01076	0,000384
46	14,13	14,69	0,01688	0,000367
53	13,99	14,69	0,02120	0,000400
71	13,81	14,69	0,02683	0,000378
				Mittel: 0,000382

Aus den Mittelwerten der bei den einzelnen Verdünnungen erhaltenen Konstanten ergibt sich die prozentische Hydrolyse (= 100 x) aus folgender Tabelle.

Tabelle III.

v	k	k v	100 x
5	0,001165	0,005825	3,15
10	0,00006237	0,006237	3,37
20	0,00003823	0,007645	4,13

Wie zu erwarten, nimmt die Hydrolyse mit wachsender Verdünnung zu.

Merkuriperchlorat.

Zur Darstellung desselben ging ich von reinsten, mehrmals umkrystallisierten Merkurichlorid aus. Das aus diesem mit reiner Natronlauge gefüllte Merkurioxyd wurde in der berechneten Menge Überchlorsäure gelöst und nach dem Einengen auf dem Wasserbade im Exsiccator zum Krystallisieren hingestellt. Die sich ausscheidenden grossen, säulenförmigen, sehr zerfliesslichen Krystalle wurden in derselben Weise weiterbehandelt wie es bereits beim Merkuroperchlorat angegeben ist. Der Quecksilbergehalt wurde wieder durch mehrere Analysen (als Hg S) festgestellt. Die hydrolytische Spaltung der Lösung ergibt sich

aus der sauren Indikatorreaktion. Ferner lässt sich das Merkuriperchlorat mit Natronlauge bei Anwendung von Phenolphtalein als Indikator sehr scharf titrieren, wobei das ausfallende Quecksilberoxyd die Erkennung des Endpunktes der Titration nicht stört. (10 ccm $\frac{1}{32}$ $Hg(ClO_4)_2$ verbrauchten 10,09 ccm $\frac{1}{32}$ NaOH).

In der folgenden Tabelle (IV) finden sich die ermittelten Inversionskonstanten für die Verdünnungen 5, 10, 20, und 32.

Tabelle IV.

t	$\alpha + \alpha_0'$	$\alpha_0 + \alpha_0'$	$\log \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha_0'}$	k
	1) $\alpha_0 = 9,72$; $\frac{Hg(ClO_4)_2}{2}$ v = 5.			
16	12,42	13,03	0,02082	0,00130
23	12,21	13,03	0,02822	0,00123
			Mittel:	0,00127
	2) $\alpha_0 = 9,72$			
29,5	11,94	13,03	0,03794	0,00128
30,5	11,86	13,03	0,04086	0,00134
			Mittel:	0,00131
	1) $\alpha_0 = 9,83$; $\frac{Hg(ClO_4)_2}{2}$ v = 10.			
21	12,65	13,17	0,01750	0,000833
47	12,00	13,17	0,04041	0,000860
			Mittel:	0,000847
	2) $\alpha_0 = 9,69$			
22	12,45	12,99	0,01844	0,000838
28	12,28	12,99	0,02449	0,000856
			Mittel:	0,000847
	3) $\alpha_0 = 9,73$			
21	12,52	13,04	0,01734	0,000826
25	12,41	13,04	0,02117	0,000847
			Mittel:	0,000836

t	$\alpha + \alpha_0'$	$\alpha_0 + \alpha_0'$	$\log \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha_0'}$	k
	1) $\alpha_0 = 9{,}79$	$\frac{Hg(ClO_4)_2}{2}$ $v = 20.$		
43	12,27	13,12	0,02909	0,000676
68	11,46	13,12	0,04752	0,000695
			Mittel:	0,000686
	2) $\alpha_0 = 9{,}75$			
27	12,52	13,07	0,01868	0,000694
50	12,05	13,07	0,03529	0,000706
			Mittel:	0,000700
	1) $\alpha_0 = 10{,}44$	$\frac{Hg(ClO_4)_2}{2}$ $v = 32.$		
21,5	13,63	13,99	0,01132	0,000526
44	13,21	13,99	0,02492	0,000566
121	11,86	13,99	0,07174	0,000593
			Mittel:	0,000562
	2) $\alpha_0 = 10{,}52$			
63	13,03	14,10	0,03428	0,000544
87,5	12,48	14,10	0,05301	0,000604
113	11,96	14,10	0,07149	0,000632
			Mittel:	0,000593

Aus sämtlichen Versuchen geht hervor, dass die k Werte mit der Zeit zunehmen, was wohl von einer partiellen Reduktion des Merkuriperchlorats durch Rohrzucker herrührt.

Die prozentische Hydrolyse bei den einzelnen Verdünnungen unter Zugrundlegung der für k erhaltenen Mittelwerte ist in der Tabelle V angegeben.

Tabelle V.

v	k	k v	100 x
5	0,00129	0,00645	3,49
10	0,000846	0,00846	4,57
20	0,000693	0,01386	7,49
32	0,000578	0,01848	9,99

Aus den Zahlen ist ersichtlich, dass die prozentische Hydrolyse grösser ist und mit zunehmender Verdünnung rascher ansteigt, als beim entsprechenden Merkurosalz. Das Merkurihydroxyd ist also eine schwächere Base, als das Merkurohydroxyd. Es steht dies im vollen Einklang mit der auch bei anderen Metallen beobachteten Erscheinung, dass mit zunehmender Valenz die Basizität abnimmt. Wie aus einigen Inversionsversuchen *) mit Anilinchlorhydrat zur Genüge hervorgeht, steht das Merkurihydroxyd hinsichtlich der Stärke seiner Base auch beträchtlich hinter Anilin. Die für Anilinchlorhydrat bei der Verdünnung v = 32 erhaltenen Werte für die Inversionskonstanten sind in Tabelle VI wiedergegeben.

Tabelle VI.

t	$\alpha + \alpha_0'$	$\alpha_0 + \alpha_0'$	$\log \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha_0'}$	k
	1) $\alpha_0 = 9{,}79 . C_6H_5NH_2 . HCl . v = 32$			
44	12,83	13,12	0,00970	0,000221
70	12,68	13,12	0,01481	0,000212
	2) $\alpha_0 = 9{,}77$			
49	12,80	13,10	0,01006	0,000253
97	12,58	13,10	0,01759	0,000181
125	12,44	13,10	0,02245	0,000179
			Mittel:	0,000180
	3) $\alpha_0 = 10{,}74$			
117	13,69	14,40	0,02196	0,000188
168	13,51	14,40	0,02770	0,000165
			Mittel:	0,000177

*) Aus den Inversionsversuchen geht hervor, dass die k — Werte anfangs abnehmen, dann aber konstant bleiben. Es wurden deshalb nur die Werte berücksichtigt, welche bei längerer Inversionsdauer erhalten wurden.

t	$\alpha + \alpha_0'$	$\alpha_0 + \alpha_0'$	$\log \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha_0'}$	k
	4) $\alpha_0 = 10,84$			
141	13,77	14,52	0,02304	0,000163
165	13,59	14,52	0,02875	0,000174
			Mittel:	0,000169
	5) $\alpha_0 = 10,92$			
121	13,87	14,64	0,02346	0,000193

Die Konstante C erhielt ich aus Inversionsversuchen mit $\frac{1}{128}$ H Cl, deren Werte aus Tabelle VII zu entnehmen sind.

Tabelle VII.

t	$\alpha + \alpha_0'$	$\alpha_0 + \alpha_0'$	$\log \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha_0'}$	k
	$\alpha_0 = 983$	H Cl . v = 128		
22	12,16	13,19	0,03499	0,00159
28,5	11,89	13,19	0,04474	0,00156
			Mittel:	0,00158

Daraus berechnet sich die Konstante C zu 0,2022 und die prozentische Hydrolyse (= 100 x) des Anilinchlorhydrats bei der Verdünnung 32 (Inversionskonstante k = 0,000177) zu 2,80. Dieser Wert ist um 0,17 % höher als der von *Bredig* *) aus Leitfähigkeitsmessungen erhaltene.

Merkurichlorid.

Dasselbe wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren in vollkommen reinem Zustande erhalten. Die wässerige Lösung färbt blaues Lackmuspapier schwach rot und lässt daran hydrolytische Spaltung erkennen. *Ley* **) berechnete einen oberen Grenzwert derselben, indem er die unter grossen Vorsichtsmassregeln bestimmten Leitfähigkeitswerte der Sublimatlösung der abgespaltenen Salzsäure zuschrieb. Die von ihm erhaltenen Werte seien, um sie mit den aus den Inversionsversuchen erhaltenen besser vergleichen zu können, in Tabelle VIII kurz angeführt.

---

*) Zeitschr. f. phys. Chem. 13. 191.
**) „ „ „ „ 30. 193.

Tabelle VIII.

v (äquiv.)	100 x	$k = \frac{x^2}{v}$
16	0,26	$4{,}2 . 10^{-7}$
32	0,39	$4{,}8 . 10^{-7}$
64	0,58	$5{,}3 . 10^{-7}$
128	0,90	$6{,}3 . 10^{-7}$
256	1,43	$8{,}1 . 10^{-7}$

Die mit $\frac{1}{5}$ und $\frac{1}{10}$ äquiv. Sublimatlösungen ausgeführten Versuche hatten folgendes Ergebnis:

Tabelle IX.

t	$\alpha + \alpha_0'$	$\alpha_0 + \alpha_0'$	$\log \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha_0'}$	k
	1) $\alpha_0 = 9{,}69 . \frac{Hg\,Cl_2}{2}$ v = 5			
245	12,84	12,99	0,00512	0,0000209
246	12,83	12,99	0,00546	0,0000222
			Mittel:	0,0000216
	2) $\alpha_0 = 9{,}72$			
41	12,98	13,03	0,00167	0,0000257
309	12,77	13,03	0,00875	0,0000283
			Mittel:	0,0000270
	3) $\alpha_0 = 10{,}65$			
308	13,98	14,28	0,00922	0,0000298
	4) $\alpha_0 = 10{,}70$			
334	13,99	14,34	0,01073	0,0000321
435	13,85	14,34	0,01510	0,0000347
			Mittel:	0,0000334
	5) $\alpha_0 = 9{,}16$			
294	12,03	12,28	0,00893	0,0000304
457	11,96	12,28	0,01147	0,0000251
			Mittel:	0,0000278

t	$\alpha + \alpha_0'$	$\alpha_0 + \alpha_0'$	$\log \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha_0'}$	k
	6) $\alpha_0 = 10,65$			
263	14,03	14,28	0,00747	0,0000292
283	14,00	14,28	0,00860	0,0000304
310	13,95	14,28	0,01016	0,0000328
430	13,90	14,28	0,01172	0,0000273
			Mittel:	0,0000299
	7) $\alpha_0 = 11,23$			
428	14,62	15,05	0,01259	0,0000294
473	14,64	15,05	0,01200	0,0000254
550	14,50	15,05	0,01617	0,0000294
			Mittel:	0,0000281
	1) $\alpha_0 = 9,72 \frac{HgCl_2}{2}$ v = 10			
336	12,86	13,03	0,00570	0,0000169
356	12,85	13,03	0,00604	0,0000158
			Mittel:	0,0000164
	2) $\alpha_0 = 9,72$			
339	12,89	13,03	0,00469	0,0000139
344	12,86	13,03	0,00570	0,0000165
			Mittel:	0,0000152

Daraus ergibt sich unter Zugrundelegung der Mittelwerte für die prozentische Hydrolyse folgendes:

Tabelle X.

v	k	k v	100 x
5	0,0000282	0,000141	0,08
10	0,0000152	0,000152	0,09

Es muss betont werden, dass wegen der ausserordentlich kleinen Drehungswinkel diese Zahlen mit einer beträchtlichen Unsicherheit behaftet sind und daher nur Annäherungswerte darstellen. Immerhin befriedigt es, dass diese Zahlen wenigstens

der Grössenordnung nach mit denen aus der Leitfähigkeit berechneten übereinstimmen. Übrigens sind die aus den Leitfähigkeitswerten berechneten Zahlen, wie *Ley* besonders hervorhebt, obere Grenzwerte. Wie *Luther* berechnete, ist etwa 70% der Gesamtleitfähigkeit des Sublimats auf Kosten der hydrolytisch abgespaltenen Salzsäure zu setzen. Die nach der Inversionsmethode erhaltenen kleineren Zahlen für die prozentische Hydrolyse des Sublimats bestätigen daher die *Luther*'schen Zahlen. Aus den Resultaten geht auch hervor, dass die hydrolytische Spaltung beim Sublimat bedeutend geringer ist als bei den Quecksilbersauerstoffsalzen.

Bestimmung der Hydrolyse des Merkuro- und Merkuriperchlorats aus ihrer Leitfähigkeit.

Nach *Bredig**) kann die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit derjenigen (hydrolysierten) Metallsalze, welche aus einer schwachen Base und starken Säure gebildet sind, zu einer angenäherten Ermittlung ihrer prozentischen Hydrolyse benutzt werden. Bekanntlich ist bei normal dissoziierten und analog zusammengesetzten Salzen die Leitfähigkeitsdifferenz zwischen den Verdünnungen 1024 und 32 nahezu konstant, z. B.

$$\mu_{1024} - \mu_{32} = C n_1 n_2 = \Delta$$

wobei n_1 und n_2 die Wertigkeit des Anions bezw. Kations und C eine Konstante ist, deren Wert ungefähr bei 10 liegt. Ausnahmen von dieser „*Ostwald*'schen Regel“ sind bedingt: 1) Durch abnorme Dissoziation, wie sie beispielsweise beim Sublimat vorliegt. 2) Durch Hydrolyse, welche bei den Salzen schwacher Basen mit starken Säuren in den abnorm hohen Δ Werten zum Ausdruck kommt, da die hydrolytisch abgespaltene Säure eine 4 mal höhere Leitfähigkeit besitzt als das unzersetzte Salz. Durch Vergleich des normalen Δ Wertes, wie er sich bei einem Salz ohne Hydrolyse ergibt, mit dem am hydrolytisch gespaltenen Salz beobachteten, kann man direkt den Grad der Hydrolyse schätzen. Denn alle Beobachtungen weisen darauf hin, dass bei

---

*) Zeitschrift f. phys. Chem. **13**. 191 vergl. auch: *Ley* Zeitschrift f. phys. Chem. **30**. 193.

Metallsalzen mit starken, sauerstoffhaltigen Anionen NO_3'; $Cl\,O_3'$; $Cl\,O_4'$ abnorme Dissoziation sicher nur in sehr geringem Umfange stattfindet. Bei der Schätzung der Hydrolyse verfuhr ich daher so, dass ich das hydrolytisch gespaltene Salz mit einem normalen von gleichem Anion verglich. Als solches wählte ich Bariumperchlorat, für welches ich bei 25° folgende Werte erhielt.

$$\frac{Ba\,(Cl\,O_4)_2}{2}$$

v	Λ
10	100,5
32	110,9
64	115,1
128	119,7
256	123,3
512	126,9
1024	130,1

$$\Delta = 19{,}2$$

Das Salz wurde aus reiner Barytlauge und der äquivalenten Menge Überchlorsäure bereitet.

Ist nun L die beobachtete Leitfähigkeit eines hydrolytisch gespaltenen Salzes bei einer bestimmten Verdünnung V, so ist:

$$L = (1 - x)\,\Lambda_1 + \Lambda_2 x;$$

wobei Λ_1 die Leitfähigkeit des unzersetzten Salzes, Λ_2 die der abgespaltenen Säure und x den Bruchteil des (in Säure und Base) hydrolysierten Salzes bedeutet. Daraus folgt

$$x = \frac{L - \Lambda_1}{\Lambda_2 - \Lambda_1}$$

Für Λ_2 kann in diesem Fall $\underset{(H\,Cl\,O_4)}{\Lambda_\infty} = 420$ gesetzt werden. Λ_1 die normale Leitfähigkeit des Salzes bei der Verdünnung 1024 lässt sich dadurch erhalten, dass man zu dem bei der Verdünnung 32 erhaltenen Λ Wert 19,2 addiert. Die Leitfähigkeit eines Salzes von der Form $Me\,x_2$ bei unendlicher Verdünnung erhält man nach *Ostwald* durch Hinzufügen von 6 Einheiten zu dem Wert Λ_{1024}. Es soll natürlich betont werden, dass diese so erhaltenen Werte Annäherungen sind, da die Leitfähigkeit des hydrolytisch abgespaltenen Salzes vernachlässigt wird. Immerhin gestattet die Bestimmung des Δ Wertes bei zwei analog zusammengesetzten

Salzen wie $Hg(ClO_4)_2$ und $Hg_2(ClO_4)_2$ einen Vergleich der Salze hinsichtlich des Umfanges der hydrolytischen Dissociation. Die Leitfähigkeitsbestimmungen wurden nach der von *Kohlrausch* angegebenen und von *Ostwald* modifizierten Methode vorgenommen. Sämmtliche Verdünnungen wurden im Leitfähigkeitsgefäss selbst, mit Hilfe geeichter Pipetten hergestellt. Ab und zu wurden dieselben durch Lösungen, die in einem 100 ccm Kölbchen bereitet waren, kontrolliert. Die angeführten Resultate sind immer Mittelwerte aus mehreren übereinstimmenden Parallelversuchen. Die Λ Werte sind in reziproken Ohm angegeben und beziehen sich auf Grammäquivalente pro Liter. Die Temperatur war stets 25°.

Merkuroperchlorat.

Über die Darstellung ist schon früher das Nötige gesagt worden. Es erübrigt nur noch die Gesamtmenge der Säure in einem zweiten Präparate anzuführen. In je 10 ccm der Lösung sind nach dem Analysenbefund 0,5493 g HgCl enthalten. Diese Menge wurde mit 46 ccm 0,1 n HCl ausgefällt und die Säure mit Barytlauge (9,4 ccm = 10 ccm 0,1 n) zurücktitriert. Verbraucht wurden 43,24 ccm während sich 43,3 ccm berechneten.

Leitfähigkeitsbestimmung:

$$\frac{Hg_2(ClO_4)_2}{2}$$

v	Λ
5	101,7
10	109,9
20	118,6
32	122,1
64	129,2
128	139,1
256	146,8
512	159,1
1024	175,9

$\Delta = 53,8$

Wie aus der Differenz $\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 53,8$ hervorgeht, liegt hier beträchtliche Hydrolyse vor.

Merkuriperchlorat.

Über die Darstellung vergl. S. 16.

Leitfähigkeitsbestimmung:

$$\frac{Hg(ClO_4)_2}{2}$$

v	Λ
5	96,4
10	105,0
20	116,0
32	126,9
64	145,1
128	171,0
256	204,1
512	247,7
1024	296,9

$\Delta = 170$

Aus der sehr grossen Differenz $\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 170$ sowie dem unverhältnissmässig raschen Ansteigen der Λ Werte geht, in Übereinstimmung mit den Inversionsversuchen hervor, dass die zu Grunde liegende Base $Hg(OH)_2$ bedeutend schwächer ist als $Hg_2(OH)_2$.

B. Bestimmung der Merkuroionenkonzentration des Merkurochlorids in der Calomelelektrode und in reinem Wasser.

Im Anschluss an die Bestimmung der Hydrolyse von Merkuroperchloratlösungen habe ich auf Veranlassung von Hrn. *Dr. Ley* die $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration in der Calomelelektrode und die Löslichkeit des Calomels elektrometrisch zu ermitteln versucht, da die Angaben über diese elektrochemisch wichtigen Konstanten ziemlich stark differieren. So berechneten *Kohlrausch* und *Rose* die Löslichkeit des Calomels aus Leitfähigkeitsbestimmungen zu $6{,}5 \cdot 10^{-6}$. Dieser Wert ist wegen der Hydrolyse des Merkurochlorids sicher zu hoch. Die meisten Autoren bestimmten die Löslichkeit des letzteren durch Messung der elektromotorischen Kraft der Kombination: $Hg \mid Hg_2Cl_2 \cdot 0{,}1\,KCl$ oder $\frac{1}{1}\,KCl$ mit einer Elektrode, die Quecksilber, Merkuronitrat und überschüssige Salpetersäure enthielt*).

*) *Wilsmore*, Zeitschr. f. phys. Chem. **35**. 304.
Behrend, „ „ „ „ **11**. 466.
Ogg, „ „ „ „ **27**. 285.
Bugarszki, „ „ anorg. „ **14**. 157.

So berechnet sich aus einer von *Behrend* *) gemessenen Kette der Wert:

$$1,6 \, . \, 10^{-6}$$

während neuerdings *Sherrill* dieselbe zu $1 \, . \, 10^{-6}$ fand.

Die Abweichungen erklären sich wohl dadurch, dass 1) die mit der Calomelelektrode kombinierte Elektrode nicht genügend hinsichtlich der Merkuroionenkonzentration bestimmt ist, und 2) die Berührungsspannungen, welche durch die überschüssig zugesetzte Salpetersäure zustande kommen, nicht genügend berücksichtigt wurden.

Die Lösung des Merkuronitrats, eines Salzes einer schwachen Base, wird bekanntlich durch Wasser hydrolytisch gespalten unter Ausscheidung von basischen Salzen, weshalb man, um eine klare Lösung zu erhalten, überschüssige Säure zusetzen muss. Diese Säure verursacht nun einerseits in der Kette eine Berührungsspannung, andererseits kann sie auch mit dem Merkuronitrat noch eine Komplexsalzbildung bewirken. In einigen Fällen, so bei *Wilsmore*, ist der Überschuss der zu Merkuronitrat zugesetzten Säure so beträchlich, dass eine Komplexsalzbildung wohl in Betracht zu ziehen ist, wodurch natürlich ebenfalls die Konzentration der Merkuroionen in unbekannter Weise verringert wird.

Um eine gut definierte Konzentration an Merkuroionen zu erhalten,. schien es mir wichtig, eine stark dissociierte Lösung zu benützen, die nur einen möglichst geringen Überschuss an freier Säure enthält. Eine Lösung von Merkuroperchlorat hielt ich für besonders geeignet. Dieses Salz wird wie die anderen Quecksilbersauerstoffsalze durch Wasser teilweise hydrolytisch gespalten. Die durch diesen Vorgang entstehenden basischen Salze sind aber hier in Wasser löslich, sodass ein weiterer Zusatz von Säure nicht notwendig ist. Dass die basischen Salze löslich sind, erklärt sich wohl am besten aus der ausserordent-

*) *Behrend*, Zeitschr. für phys. Chem. **11**. 466 sowie **15**. 498 findet für die Kette Hg | Hg Cl 0,1 KCl 0,1 Hg NO_3 | Hg **0,391** als elektromotorische Kraft; wird hieran die von *Wilsmore* (Zeitschrift f. phys. Chem. **35**. 304) vorgeschlagene Korrektion für die Berührungsspannung angebracht, nämlich 0,01 Volt, so ergibt sich hierfür obiger Wert für die Löslichkeit in reinem Wasser.

lichen Stärke des ClO_4'-Ions, welches die Elektroaffinität des NO_3'-Ions wohl sicher übertrifft *). Wie die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit zeigen, ist Merkuroperchlorat sehr weitgehend dissoziirt. Machen wir die Annahme, dass 1) die Dissociation des Merkuroperchlorats ungefähr gleich der eines Perchlorates eines anderen Metalles ist, dass 2) die Hydrolyse stufenweise erfolgt, also im Sinne der Gleichung:

$$Hg_2\begin{cases} ClO_4 \\ ClO_4 \end{cases} + H_2O = Hg_2\begin{cases} OH \\ ClO_4 \end{cases} + HClO_4$$

so lässt sich, da die Menge der hydrolytisch abgespaltenen Überchlorsäure bekannt ist, die $Hg_2^{\cdot\cdot}$ Ionenkonzentration berechnen.

Die Hydrolyse der $\frac{1}{10}$ norm. Merkuroperchloratlösung beträgt 3,4 % (s. S. 16). Nach obigen Annahmen ist demnach die Konzentration des nicht hydrolysierten Salzes: 0,047 (in Molen). Nimmt man als Dissociationsgrad denjenigen des Bariumperchlorates, nämlich 0,73, so ist die Konzentration der $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionen in der $\frac{1}{10}$ äquiv.-norm. Merkuroperchloratlösung

0,035.

Dieser Wert soll der Berechnung der Ketten zu Grunde gelegt werden.

Durch Messung der elektromotorischen Kraft der Kombination der Elektrode:

$Hg \mid Hg_2(ClO_4)_2\,(c_2)$ mit der Normal, resp. Dezinormalelektrode:
$Hg \mid Hg_2Cl_2\ \frac{1}{10}\ KCl, (\frac{1}{1}\ KCl)$
habe ich mit Hilfe der bekannten Merkuroionenkonzentration in der Perchloratelektrode diejenige in der Normal- resp. Dezinormalelektrode berechnet.

Es scheint jetzt am Platze, auf die Theorie dieser Ketten, sowie auf den Aufbau derselben in meinem speziellen Falle näher einzugehen.

Die an der Berührungsfläche zweier verschieden konzentrierter Lösungen von Elektrolyten auftretenden Potentialdifferenzen stehen bekanntlich in engster Beziehung zu den osmotischen Drucken der Ionen in den Elektrolyten und können daher zu Konzentrationsbestimmungen derselben verwendet werden. Nach

---

*) *Abegg* und *Bodländer*, Zeitschr. f. phys. Chemie **20**. 487.

*Nernst**) wird die Spannung zwischen Elektrolyt und Metall durch folgende Formel ausgedrückt:

$$\pi = \frac{RT}{n} \log \text{nat.} \frac{P}{p}$$

worin n die Wertigkeit der betreffenden Ionen, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, p den osmotischen Druck und P die elektrolytische Lösungstension bedeutet.

Eine Kette von der Form:

$$Hg \mid Hg_2Cl_2 \tfrac{1}{10} KCl \mid \tfrac{1}{10} KNO_3 \mid \tfrac{1}{10} \frac{Hg_2(ClO_4)_2}{2} \mid Hg$$

besteht aus zwei Elektroden in ihren Lösungen, die entgegengesetzt angeordnet sind und deren elektromotorische Kräfte daher einander entgegenwirken. Die Spannung einer solchen „Konzentrationskette“ ist daher der Hauptsache nach gleich dem Unterschied der Spannungen an den Elektroden. Da nun in diesem Falle auch die elektrolytischen Lösungsdrucke einander gleich sind, so hat man als einfachen Ausdruck für die elektromotorische Kraft obiger Kette

$$\pi = \pi_1 - \pi_2 = \frac{RT}{n}\left(\log \text{nat} \frac{P}{p_1} - \log \text{nat} \frac{P}{p_2}\right)$$
$$= \frac{RT}{n} \log \text{nat} \frac{p_2}{p_1};$$

Hierbei sind π_1 und π_2 die Spannungen an den Elektroden, p_1 ist der osmotische Druck der Quecksilberionen in der verdünnten und p_2 der in der konzentrierten Lösung. Werden nun für R, T und n (= 2) die Werte eingesetzt, so erhält man, wenn man noch mit 0,4343 dividiert, um statt der natürlichen die dekadischen Logarithmen der Berechnung zu Grunde legen zu können,

$$\pi = 0{,}0295 \log \frac{p_2}{p_1}.$$

Das Verhältnis der osmotischen Drucke $\frac{p_2}{p_1}$ ist zugleich das Verhältnis der Ionenkonzentrationen $\frac{c_2}{c_1}$. Die einzige Unbekannte c_1 ist also leicht zu ermitteln.

*) Zeitschr. f. phys. Chemie 2. 613. 4. 189.

Die Versuchsanordnung war folgende: Die Lösungen befanden sich in Gefässen wie sie im Handbuch *Ostwald-Luther*. 2 Auflage S. 336 beschrieben sind. Durch einen luftdicht schliessenden Gummistopfen führt ein unten geschlossenes mit wenig Quecksilber gefülltes Glasröhrchen zur Quecksilberelektrode hinab. Die Verbindung mit derselben war durch ein eingeschmolzenes Stückchen Platindraht hergestellt. Die angeschmolzenen Glasröhrchen waren beim Nichtgebrauch durch Gummischläuche mit Quetschhahn verschlossen, um Verunreinigungen und Konzentrationsänderungen durch Verdunsten möglichst auszuschliessen. Die Verbindung mit der Calomelelektrode wurde durch Eintauchen der Ansatzröhrchen in ein mit $\frac{1}{10}$ Kaliumnitratlösung gefülltes U-Rohr hergestellt und dadurch die Bildung eines Niederschlags von Merkurochlorid an der Grenzschicht der beiden Flüssigkeiten vermieden. Die Verbindung mit dem Kapillarelektrometer war durch Kupferdrähte, die in das Quecksilber der inneren Röhren tauchten vermittelt. Zur Messung der elektromotorischen Kräfte bediente ich mich der *Poggendorf*'schen Kompensationsmethode unter Anwendung eines Kapillarelektrometers*) als Nullinstrument. Als Arbeitselement diente ein Akkumulator, dessen elektromotorische Kraft mit einem Westonelement verglichen wurde. Letzteres kontrollierte ich mit einem von der Reichsanstalt geprüften Normal-Clarkelement. Vor jeder Messung wurden die beiden Einzelelektroden $Hg | Hg_2(ClO_4)_2$ und die Normal- resp. Dezinormalelektrode durch die $\frac{1}{10}$ Kaliumnitratlösung verbunden.

Die Dezinormalelektrode wurde ab und zu durch eine andre von gleicher Beschaffenheit auf ihre Konstanz geprüft.

Die zu verschiedenen Zeiten ausgeführten Messungen stimmten gewöhnlich bis auf wenige Zehntausendstel Volt untereinander überein. Als endgültiges Messresultat wurde der Mittelwert aus mehreren Messreihen genommen. Zu bemerken ist noch, dass sich die Ketten äusserst rasch einstellen und in der Regel schon nach wenigen Minuten ihren endgültigen Wert erreichen.

Im folgenden sind die von mir gemessenen Ketten nebst den beobachteten elektromotorischen Kräften zusammengestellt. Die Lösungen waren unabhängig voneinander bereitet, II und IV durch Reduktion von Merkuriperchlorat mittels metallischen

*) *Ostwald-Luther*, Handbuch. 2. Aufl. S. 336.

Quecksilbers gewonnen. Die elektromotorischen Kräfte stimmten, wie aus folgender Tabelle hervorgeht, sehr gut untereinander überein.

$$\text{Kette: } Hg \,\Big|\, Hg_2Cl_2\ \tfrac{1}{10}\ KCl \,\Big|\, \tfrac{1}{10}\ KNO_3 \,\Big|\, \tfrac{1}{10}\ \frac{Hg_2(ClO_4)_2}{2} \,\Big|\, Hg.$$

$$\longrightarrow$$

I	$\pi = 0{,}4193$
II	$\pi = 0{,}4197$
III	$\pi = 0{,}4199$
IV	$\pi = 0{,}4200$

$$\text{Kette: } Hg \,\Big|\, Hg_2Cl_2\ \tfrac{1}{1}\ KCl \,\Big|\, \tfrac{1}{10}\ KNO_3 \,\Big|\, \tfrac{1}{10}\ \frac{Hg_2(ClO_4)_2}{2} \,\Big|\, Hg.$$

$$\longrightarrow$$

I	$\pi = 0{,}4721$
II	$\pi = 0{,}4717$
III	$\pi = 0{,}4724$

Auch hier stammten die Ketten aus drei unabhängig von einander erhaltenen Lösungen.

$$\text{Kette: } Hg \,\Big|\, Hg_2Cl_2\ \tfrac{1}{10}\ KCl \,\Big|\, \tfrac{1}{10}\ KNO_3 \,\Big|\, \tfrac{1}{32}\ \frac{Hg_2(ClO_4)_2}{2} \,\Big|\, Hg.$$

$$\longrightarrow$$

I	$\pi = 0{,}4047$
II	$\pi = 0{,}4048$

$$\text{Kette: } Hg \,\Big|\, Hg_2Cl_2\ \tfrac{1}{10}\ KCl \,\Big|\, \tfrac{1}{10}\ KNO_3 \,\Big|\, \tfrac{1}{128}\ \frac{Hg_2(ClO_4)_2}{2} \,\Big|\, Hg.$$

$$\longrightarrow$$

I	$\pi = 0{,}3889$
II	$\pi = 0{,}3888$

Die Stromrichtung innerhalb der Ketten ist durch die Richtung des Pfeils angedeutet, die Normalelektrode ist also der negative Pol.

Als Beweis für die lange Haltbarkeit einer Merkuroperchloratlösung sei angeführt, dass eine aus ihr hergestellte Kette von der Form

$$Hg \,\Big|\, Hg_2Cl_2\ \tfrac{1}{10}\ KCl \,\Big|\, \tfrac{1}{10}\ KNO_3 \,\Big|\, \tfrac{1}{10}\ \frac{Hg_2(ClO_4)_2}{2} \,\Big|\, Hg.$$

nach länger als drei Monaten noch fast dieselbe elektromotorische Kraft besass.

28. II. 03.	$\pi = 0{,}4198$
3. VI. 03.	$\pi = 0{,}4199$

Im Anschluss an die Messungen der Perchloratketten führte ich auch solche mit Merkuronitratketten aus. Zunächst bestimmte ich die überschüssige Salpetersäure in der Merkuronitratlösung und fand 3,59 ccm $\frac{1}{10}$ HNO_3 in 10 ccm $\frac{1}{10}$ $\frac{Hg_2(NO_3)_2}{2}$ — demnach

$$v_{HNO_3} = 0{,}0359 = 0{,}036.$$

Die Hydrolyse des Merkuronitrats ist in dieser Lösung durch die überschüssige Säure vollständig zurückgedrängt, wie ich dies durch Bestimmung der Inversionsgeschwindigkeit nachweisen konnte.

t	$\alpha + \alpha_0'$	$\alpha_0 + \alpha_0'$	$\log \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha_0'}$	k
$\frac{Hg_2(NO_3)_2}{2}$ v = 10 + HNO_3 v = 0,0360; α_0 = 9,78				
1	12,83	13,11	0,00937	0,00937
3	12,29	13,11	0,02805	0,00935
				Mittel: 0,00936
HNO_3 v = 0,0359; α_0 = 9,71.				
2	12,47	13,02	0,01874	0,00927
4	11,94	13,02	0,03761	0,00940
				Mittel: 0,00933

Da beide Konstanten innerhalb der Fehlergrenzen miteinander übereinstimmen, so ist es klar, dass die Inversion nur durch die Wasserstoffionen der überschüssigen Salpetersäure bewirkt wird.

Kette: $Hg \mid Hg_2Cl_2\ \frac{1}{10}\ KCl \mid \frac{1}{10}\ KNO_3 \mid \frac{1}{10}\ \frac{Hg_2(NO_3)_2}{2} \mid Hg.$

⟶

I $\pi = 0{,}3909$

II $\pi = 0{,}3916$

Mittel: $\pi = 0{,}3913$

Kette: $Hg \mid Hg_2Cl_2\ \frac{1}{1}\ KCl \mid \frac{1}{10}\ KNO_3 \mid \frac{1}{10}\ \frac{Hg_2(NO_3)_2}{2} \mid Hg.$

⟶

I $\pi = 0{,}4438$

Auch in diesen Ketten ist die Stromrichtung innerhalb des Elements die durch den Pfeil angedeutete und die Calomelelektrode der negative Pol.

Setzt man nun zu der Merkuroperchloratlösung freie Säure, so geht die elektromotorische Kraft der Kette zurück. Der Säurezusatz bewirkt nämlich eine Diffussionsspannung, welche der elektromotorischen Kraft der Hauptkette entgegenwirkt. Diese Erscheinung hat in der grösseren Beweglichkeit des Wasserstoffions der Säure, gegenüber deren Anion ihren Grund. Bringt man z. B. die Lösung einer Säure mit einer Neutralsalzlösung in Berührung, so werden mehr Wasserstoffionen in die Salzlösung hineindiffundieren, als Kationen aus dieser in entgegengesetzter Richtung heraus. Dies bedingt eine positive Ladung der Salzlösung und eine negative der Säurelösung, wodurch sofort ein Strom von der negativ zur positiv geladenen Lösung erzeugt wird. Da nun in allen von mir gemessenen Konzentrationsketten teils freie, teils durch Hydrolyse abgespaltene Säure vorhanden war, so hat man der beobachteten elektromotorischen Kraft dieser Ketten die ihr entgegenwirkende „Diffusionsspannung“ der Säure hinzuzuzählen. Um annähernd die Grösse derselben festzustellen bestimmte ich die Spannung folgender „Diffusionsketten.“

$$Hg \;\Big|\; Hg_2Cl_2\ \tfrac{1}{10}\ KCl \;\Big|\; \tfrac{1}{10}\ KNO_3 \;\Big|\; \begin{matrix} Hg_2Cl_2 + \tfrac{1}{10}\ KCl \\ + HClO_4 \end{matrix} \;\Big|\; Hg$$

d. h. einer Kombination zweier Dezinormalelektroden, von denen eine einen geringen Säurezusatz erhielt. Die zugesetzte Überchlorsäure resp. Salpetersäure wird die Löslichkeit des Calomels, eines stark dissociierten Salzes, nur wenig beeinflussen und damit die $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration nur wenig ändern. Die beobachtete elektromotorische Kraft wird daher hauptsächlich durch den Diffusionsstrom hervorgebracht*). Die Inkonstanz der Diffusionsketten ist, worauf auch *Nernst* **) hinweist, grösser als die der Konzentrationsketten. Die Differenz der einzelnen Messungen übersteigt manchmal 0,001 Volt.

$$\text{Kette: } Hg \;\Big|\; Hg_2Cl_2\ \tfrac{1}{10}\ KCl \;\Big|\; \tfrac{1}{10}\ KNO_3 \;\Big|\; \begin{matrix} \tfrac{1}{100}\ HClO_4\ Hg_2Cl_2 \\ \tfrac{1}{10}\ KCl \end{matrix} \;\Big|\; Hg$$

$$\longleftarrow$$

$$\pi = 0{,}0042 \text{ Volt}$$

*) *Sullivan*, Zeitschr. f. phys. Chemie **28.** 535.
) „ „ „ „ **4. 129.

Kette: Hg | Hg_2Cl_2 $\frac{1}{10}$ KCl | $\frac{1}{10}$ KNO_3 | $\frac{1}{200}$ $HClO_4$ Hg_2Cl_2 $\frac{1}{10}$ KCl | Hg

$\longleftarrow$

$\pi = 0{,}0015$ Volt

Kette: Hg | Hg_2Cl_2 $\frac{1}{10}$ KCl | $\frac{1}{10}$ KNO_3 | $\frac{1}{300}$ $HClO_4$ Hg_2Cl_2 $\frac{1}{10}$ KCl | Hg

$\longleftarrow$

$\pi = 0{,}0005$ Volt

Kette: Hg | Hg_2Cl_2 $\frac{1}{10}$ KCl | $\frac{1}{10}$ KNO_3 | 0,0359 n HNO_3 Hg_2Cl_2 0,1 KCl | Hg

$\longleftarrow$

$\pi = 0{,}008$ Volt

Innerhalb dieser Ketten fliesst der Strom im Sinne des Pfeils, die Calomelelektrode ist hier also der positive Pol. Da nun die in einer $\frac{1}{10}$ Merkuroperchloratlösung abgespaltene Säure $\frac{1}{296}$ also ca. $\frac{1}{300}$ normal ist (s. Inversionsversuche mit Merkuroperchlorat S. 15 u. 16), so erhält man als elektromotorische Kraft der Ketten:

Hg | Hg_2Cl_2 $\frac{1}{10}$ KCl | $\frac{1}{10}$ KNO_3 | $\frac{1}{10}$ $\frac{Hg_2(ClO_4)_2}{2}$ | Hg

$$\pi = 0{,}4197$$
$$+\ 0{,}0005$$
$$= 0{,}4202$$

und Hg | Hg_2Cl_2 $\frac{1}{10}$ KCl | $\frac{1}{10}$ KNO_3 | $\frac{1}{10}$ $\frac{Hg_2(ClO_4)_2}{2}$ | Hg

$$\pi = 0{,}4717$$
$$+\ 0{,}0005$$
$$= 0{,}4722$$

In gleicher Weise findet man die Potentialdifferenzen der Ketten:

Hg | Hg_2Cl_2 $\frac{1}{10}$ KCl $\frac{1}{10}$ KNO_3 | $\frac{1}{10}$ $\frac{Hg_2(NO_3)_2}{2}$ 0,0359 n HNO_3 | Hg

$$\pi = 0{,}391$$
$$+\ 0{,}008$$
$$= 0{,}399$$

und Hg | $Hg_2Cl_2\ \frac{1}{1}\ KCl$ | $\frac{1}{10}\ KNO_3$ | $\frac{1}{10}\ \frac{Hg_2(NO_3)_2}{2}$ 0,0359 n HNO_3 | Hg

$$\pi = 0{,}4438$$
$$+\,0{,}0080$$
$$= 0{,}4518 \quad 0{,}452$$

Es ist damit nachgewiesen, dass die elektromotorische Kraft der „Nitratketten" beträchtlich kleiner ist als die der „Perchloratketten". Letztere habe ich benutzt, um zunächst die $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration in der Normal- und Dezinormalelektrode zu berechnen. Aus den Formeln:

$$0{,}420 = 0{,}0295 \ \log \frac{0{,}035}{[Hg_2^{\cdot\cdot}]\, D.E}$$

und

$$0{,}472 = 0{,}0295 \ \log \frac{0{,}035}{[Hg_2^{\cdot\cdot}]\, N.E}$$

berechnet sich die Merkuroionenkonzentration in der Dezinormal- (D. E) resp. Normalelektrode (N. E) zu:

$$2{,}0 \,.\, 10^{-16} \text{ resp. } 3{,}5 \,.\, 10^{-18}$$

Ist die Konzentration der $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionen in der gesättigten rein wässerigen Lösung des Calomels: x, so ist zufolge der Gleichung:

$$\underset{}{Hg_2Cl_2} \rightleftarrows \underset{x}{[Hg_2^{\cdot\cdot}]} + \underset{2x}{2\,Cl'}$$

das Löslichkeitsprodukt des Calomels: $4x^3$.

Sind α resp. α' die Chlorionenkonzentrationen in der $\frac{1}{10}$ n resp. $\frac{1}{1}$ n Chlorkaliumlösung, so bestehen die weiteren Gleichungen (vollständige Dissociation des Calomels vorausgesetzt):

$$4x^3 = 2{,}0 \cdot 10^{-16}\,[0{,}1 \cdot \alpha]^2$$
$$\text{und: } 4x^3 = 3{,}5 \cdot 10^{-18}\,[1{,}0 \cdot \alpha']^2$$

Nun ist: $\alpha = 0{,}086$ und $\alpha' = 0{,}75$ (ca.) und daraus

$$4x^3 = 2{,}0 \cdot 10^{-16} \cdot [0{,}086]^2$$
$$4x^3 = 3{,}5 \cdot 10^{-18} \cdot [0{,}75]^2$$

Hieraus ergibt sich x (in Gramm-Molekülen pro Liter) zu

$$0{,}72 \cdot 10^{-6} \text{ und } 0{,}79 \cdot 10^{-6}$$

Diesen kleineren Wert für die Löslichkeit des Calomels halte ich für den zur Zeit besterlangten.

Zusammenfassung.

Die wesentlichsten Resultate dieser Arbeit sind folgende:

1) Es wurde exakt bewiesen, dass die Hydrolyse eines stark dissociierten Merkurosalzes (Merkuroperchlorat) kleiner ist, als die eines stark dissociierten Merkurisalzes (Merkuriperchlorat).

2) Die Grösse der Hydrolyse dieser Salze wurde bei verschiedenen Verdünnungen gemessen.

3) Merkurichlorid ist weit weniger hydrolysiert als ein stark dissociiertes Merkurisauerstoffsalz. Es gelingt mit Hilfe der Inversionsmethode die geringen Mengen der Wasserstoffionen in Sublimatlösungen zu bestimmen. Für die Hydrolyse der letzteren wurden so annähernd dieselben Zahlen gefunden, wie sie von *Ley* resp. *Luther* ermittelt worden sind.

4) Es wurde eine Lösung von Merkuroperchlorat als Grundlage benutzt, um mit Hilfe der Elektrode $Hg \mid Hg_2(ClO_4)_2$ die $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration in der Calomelelektrode und die Löslichkeit des Calomels zu bestimmen.

II.

Über die Reduktion des Strychnins mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor.

Wie Herr Prof. *Tafel* gezeigt hat*), kommt dem Strychnin folgende Konstitution zu:

$$(C_{20}\,H_{22}\,O)\begin{array}{l} \diagup\!\!\diagup N \\ —\,C = O \\ \diagdown\!\!\diagdown\,| \\ \quad\;\; N \end{array}$$

Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von Phosphor gelang es *Tafel***) nach der Gleichung:

$$C_{21}\,H_{22}\,N_2\,O_2 + 6\,H = C_{21}\,H_{26}\,N_2\,O + H_2\,O$$

ein Reduktionsprodukt zu erhalten, welchem er die Struktur:

$$(C_{20}\,H_{26})\begin{array}{l} \diagup\!\!\diagup N \\ —\,C = O \\ \diagdown\!\!\diagdown\,| \\ \quad\;\; N \end{array}$$

zuerkannte und welches er als Desoxystrychnin bezeichnete. Dasselbe enthält dasjenige Sauerstoffatom des Strychnins noch intakt, welchem das Alkaloid seine Überführbarkeit in eine Imidokarbonsäure (Strychninsäure) verdankt. Mit Hilfe der elektrolytischen Reduktion konnte dann *Tafel****) weiter dieses zweite Sauerstoffatom aus dem Molekül herausnehmen und durch Wasserstoff ersetzen. Diese Reduktion verläuft glatt nach der Gleichung:

$$C_{21}\,H_{26}\,N_2\,O + 4\,H = C_{21}\,H_{28}\,N_2 + H_2\,O.$$

Das erhaltene Produkt bezeichnete *Tafel* als Dihydrostrychnolin und schrieb ihm die Konstitution:

$$(C_{20}\,H_{26})\begin{array}{l} \diagup\!\!\diagup N \\ —\,C\,H_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown\,| \\ \quad\;\; N \end{array}$$

zu.

---

*) Annalen der Chemie **264**. 37. **268**. 233.
) „ „ „ **268. 233.
***) „ „ „ **301**. 291.

Eine eigenartige Tatsache brachte nun die Untersuchung dieser Reduktionsprodukte zum Stillstand. *Tafel* selbst schrieb darüber *):

„In der Ausdehnung der Spaltungs- oder Abbauversuche auf die Reduktionsprodukte des Strychnins, das Desoxystrychnin, Strychnolin und Dihydrostrychnolin, welche in dieser Beziehung am meisten Erfolg versprachen, bin ich durch einen merkwürdigen Umstand aufgehalten worden. Es hat sich nämlich gezeigt, dass ein neuerdings in den Handel kommender amorpher Phosphor zur Darstellung des Desoxystrychnins völlig ungeeignet ist. Obgleich ich die früheren Bedingungen genau eingehalten habe, erhielt ich mit ihm auch bei Ausführung in ziemlich grossem Massstabe keine Spur der gewünschten Base, sondern in der Hauptsache jodhaltige nicht krystallisierender Produkte, wie sie schon früher als Nebenprodukte beobachtet wurden. Dass dieser Misserfolg ausschliesslich einer anderen Beschaffenheit des Phosphors zuzuschreiben ist, liess sich einwurfsfrei dadurch erweisen, dass bei Verwendung einer im Laboratorium sich vorfindenden kleinen Probe des früher bezogenen Phosphors das Desoxystrychnin genau in der früher angegebenen Weise und Ausbeute erhalten wurde. Die beiden Phosphorpräparate unterscheiden sich dem äusseren Ansehen nach nur sehr wenig von einander, doch hat das neue ein etwas krystallinischeres Aussehen. Eine nähere Untersuchung ihrer Verschiedenheit ist mir bis auf weiteres nicht möglich, da mir von dem alten Präparate nichts mehr zu Gebote steht. Dass sich ein Unterschied dieser verschiedenen Sorten von amorphen Phosphor auch bei anderen Reaktionen bemerklich machen wird, erscheint mir zweifellos, sodass dem geschilderten Sachverhalt wohl ein über meine spezielle Arbeit hinausgehendes Interesse zukommt.“

Auf Anregung des Herrn Prof. *Tafel* habe ich es unternommen die Ursache dieser Erscheinung aufzuklären. Es kam von vornherein die Möglichkeit in Betracht, dass verschiedene Modifikationen von rotem Phosphor als Zusatz zur Jodwasserstoffsäure eine verschiedene Wirkung haben, zumal der im Handel befindliche Phosphor gegenwärtig nach einem anderen Verfahren dargestellt zu werden scheint als früher. Ich habe daher zunächst versucht, ob etwa ein bei niederer Temperatur hergestellter

*) Annalen der Chemie 301. 295.

roter Phosphor eine bessere Wirkung zeige als das Handelsprodukt. Beim Vergleich der mit diesem und dem Handelsprodukte erzielten Resultate ergab sich jedoch kein wesentlicher Unterschied. Die Menge des gebildeten Desoxystrychnins war in beiden Fällen äusserst gering. Auch mit der von *Schenk**) beschriebenen hellroten Modifikation des Phosphors, welche wegen ihrer feinen Verteilung sehr reaktionsfähig sein soll, erhielt ich nur negative Resultate.

Bei den zum Zweck des Vergleichs mit den von mir selbst hergestellten Präparaten unter Anwendung von Handelsphosphor ausgeführten Operationen fiel es mir auf, dass die immer geringen Ausbeuten an Desoxystrychnin sehr beträchtlichen Schwankungen unterworfen waren. Dadurch wurde es wahrscheinlich, dass an dem verschiedenen Verhalten verschiedener Phosphorpräparate Verunreinigungen des Phosphors Schuld seien.

Bekanntlich enthält der Phosphor stets geringe Mengen Arsen. So fanden beispielsweise *Cl. Winkler***) 1,92 %, *Christomanos****) 1,18—2,4 % und *Christomanos* und *Bunsen* 0,5—2 % Arsen im Phosphor. Daraus geht hervor, dass der Arsengehalt des letzteren merklichen Schwankungen unterworfen ist. Ich untersuchte also zunächst das Verhalten eines Gemisches von Phosphor und Arsen. Da ergab sich denn auch, dass ein solches Gemisch zur Herstellung von Desoxystrychnins sehr brauchbar ist und sogar weit bessere Ausbeuten des Körpers liefert, als sie *Tafel* mit dem früheren Handelspräparat erhielt. Es wird dadurch sehr wahrscheinlich, dass auch der früher von *Tafel* verwendete Phosphor mehr Arsen enthalten hat, als das heutige Handelsprodukt. Auch Zusatz von grösseren Mengen Antimon und Wismut scheint die Desoxystrychninausbeute zu erhöhen, aber in weit geringerem Grade als Arsenzusatz, weshalb auf diese Versuche nicht weiter eingegangen wurde.

Es war naheliegend, die Wirkung von Jodwasserstoffsäure und Arsen allein zu untersuchen, es konnte dabei aber kein Desoxystrychnin erhalten werden. Die besten Ausbeuten an Desoxystrychnin, nämlich 83,3 % der theoretisch möglichen Menge wurden mit einem Gemisch von 1 Teil Arsen auf 2 Teile Phos-

---

*) B. B. **36**. 979.
) B. B. **33. 1693.
***) Chemiker Zeitung **24**. 944.

phor erhalten. Das Desoxystrychnin ist also von nun ab ein leicht zugänglicher Körper. Die Identität des von mir hergestellten Produktes mit dem von *Tafel* gewonnenen, habe ich durch eine Analyse, dann durch die Überführung in Dihydrostrychnolin erwiesen, wobei gleichzeitig die besten Bedingungen für die elektrolytische Reduktion des Desoxystrychnins festgestellt wurden.

Beim Kochen des Strychnins mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor allein, wird das Alkaloid zwar auch verändert, jedoch erhält man bei weiterer Verarbeitung des Reduktionsproduktes nur jodhaltige nicht krystallisierende Körper, deren Natur nicht näher festgestellt wurde. Es war also ebenso gut möglich, dass der Zusatz von Arsen zum Phosphor eine Abschwächung als auch eine Verstärkung der Reduktionskraft der Jodwasserstoffsäure bewirke. Um diese Frage aufzuklären, habe ich eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um andere Substanzen, welche bisher nur bei höherer Temperatur mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor reduziert werden konnten, so Antrachinon, Cytisin, Phenol bei Gegenwart von Arsen vielleicht bei niedrigerer Temperatur zu reduzieren, habe aber in keinem Falle einen Erfolg gehabt, sodass die Annahme an Wahrscheinlichkeit gewinnt, dass das Arsen bei der Darstellung von Desoxystrychnin einen mildernden Einfluss hat. Um noch etwas näheren Einblick in die Reaktion zu gewinnen, habe ich die gasförmigen Produkte, die beim Kochen von Jodwasserstoffsäure mit Phosphor einerseits und dem Gemenge von Arsen und Phosphor anderseits entstehen, einer Untersuchung unterworfen. Schon bei den Reduktionsversuchen fiel es auf, dass mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure grosse Mengen von Jodphosphonium im Kühlrohr sich absetzten, sodass die Gefahr vorhanden war, dass sich dasselbe verstopfe, während bei Zusatz von Arsen diese Erscheinung kaum merklich auftritt. Es gelang auch nachzuweisen, dass ein Gemenge von Phosphor und Arsen mit Jodwasserstoffsäure mehr Wasserstoffgas entwickelt als Phosphor allein mit derselben Säure. Ferner konnte gezeigt werden, dass das erstere Gemisch keinen Arsenwasserstoff entwickelt, wenn es auf 140° erhitzt wird, denn ausser Wasserstoff konnte bei mehreren diesbezüglichen Versuchen nur Phosphorwasserstoff in den entweichenden Gasen nachgewiesen werden.

Das Arsen scheint also bei dem Reduktionsprozess nur einen katalytischen Einfluss auszuüben.

Reduktionsversuche mit käuflichem roten Phosphor.

Es sei im folgenden einer der wenigen geglückten Versuche mit diesem Produkt etwas eingehender besprochen. 25 g Strychnin wurden mit 17,5 g Phosphor und 150 g Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,96 vierundzwanzig Stunden lang im Ölbad auf 170° erhitzt. Das Reaktionsgemisch befand sich in einem Kölbchen mit eingeschliffenen Rückflusskühler. Die entweichenden Gase wurden durch eine mit Wasser gefüllte *Volhard*'sche Vorlage geleitet. Das im Kühlrohr in beträchtlicher Menge sich ansetzende Jodphosphonium musste ab und zu durch einen langen Glasstab entfernt werden, da es verhältnissmässig rasch die Röhre vollständig verstopfte und deshalb eine Zertrümmerung des Apparates zu befürchten war. Die Reaktionsmasse, eine zähe wenig gefärbte Flüssigkeit, wurde aus einem 125° heissen Ölbade destilliert, bis nichts mehr überging, dann die noch warme Masse in ca. 900 ccm kochendes Wasser gegossen, die kochende Lösung vom Phosphor abfiltriert und das fast farblose Filtrat, aus dem sich beim Erkalten ölige Tropfen ausschieden, heiss mit Natronlauge stark alkalisch gemacht. Dabei schied sich ein nahezu farbloser öliger rasch erstarrender Niederschlag ab, der zum grössten Teil aus Desoxystrychnin bestand.

Aus dem alkalischen Filtrat scheidet Schwefelsäure reichliche Mengen jodhaltigen Harzes ab.

Um aus dem erwähnten Rohprodukte das Desoxystrychnin in reinerem Zustande zu erhalten, wurde dasselbe in der doppelten Menge heissen Alkohols gelöst, von wenig ungelöster Substanz abfiltriert und in die kalte braun gefärbte Lösung unter Schütteln solange Wasser in feinem Strahle zufliessen lassen, bis Trübung entstand. Aus dieser Lösung schieden sich beim Reiben mit dem Glasstabe schwach gelb gefärbte Krystalle von Desoxystrychnin ab. Die Ausbeute an diesem Produkte betrug 2 g = 7 % der theoretisch möglichen Menge.

Nur wenige der mit dem Handelsprodukt ausgeführten Versuche lieferten den gewünschten Körper, die weitaus grösste Mehrzahl derselben verlief resultatlos, da immer nur amorphe nicht krystallisierende Substanzen zu erhalten waren.

Versuche mit selbst hergestelltem roten Phosphor.

Diesen Phosphor stellte ich aus der gelben Modifikation her, teils durch mehrstündiges Erhitzen derselben in mit Kohlen-

dioxyd gefüllten zugeschmolzenen Röhren im Diphenylaminbad, (250⁰) teils auch indem ich dem gelben Phosphor etwas Jod zusetzte und in ebensolchen Röhren auf nur 200⁰ erhitzt. Die Resultate der mit diesem Präparat ganz analog wie oben beschrieben ausgeführten Versuche waren dieselben, wie die mit dem Handelsprodukt erzielten, indem nur in seltenen Fällen und auch dann nur in sehr geringen Mengen Desoxystrychnin erhalten wurde, meistenteils aber kein krystallisierter Körper isoliert werden konnte.

Versuche mit der Schenk'schen hellroten Modifikation des Phosphors.

Diese Modifikation wurde nach *Schenk's**) Angaben hergestellt durch Auflösen von gewöhnlichem weissen Phosphor in Phosphortribromid und zehnstündiges Kochen dieser Lösung am Rückflusskühler. Der Rückstand abgesaugt und zur Entfernung des Lösungsmittels und unveränderter Reste von weissem Phosphor mehrmals mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht. Um das feinkörnige hellrote Produkt auch von letzterem frei zu bekommen wurde es noch mit Wasser ausgekocht. 0,9 g des Präparates wurden mit 1,3 g Strychnin und 7,5 g Jodwasserstoffsäure 23 Stunden lang in dem beschriebenen Apparat auf 170⁰ erhitzt. Während des Versuches war die Bildung reichlicher Mengen von Jodphosphonium zu bemerken. In der fast farblosen stark nach Phosphorwasserstoff riechenden Reaktionsflüssigkeit war kein unveränderter Phosphor mehr vorhanden. Sie wurde wie oben angegeben weiter verarbeitet, wobei jedoch nur amorphe Produkte erhalten werden konnten. Analoge Versuche mit dem hellroten Phosphor, bei welchem 20 bezw. 24 Stunden erhitzt wurde, hatten dasselbe Resultat, ebenso solche mit Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127⁰ und demselben Präparate unternommene.

Versuche mit einem Gemenge von Phosphor und Arsen.

Die Ausführung der Versuche gestaltete sich ebenso wie sie auf voriger Seite bereits beschrieben wurde. Es sind daher im folgenden nur die angewandten Mengenverhältnisse und die jedesmalige Ausbeute angegeben.

---

*) B. B. **36**. 979.

I. 2,5 g Strychnin, 1,8 g Phosphor 0,0018 g Arsen ($\frac{1}{10}$ % des angewandten Phosphors) und 15 g Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1,96. Versuchsdauer 20 Stunden. Die Bildung von Phosphoniumjodid war noch sehr beträchtlich, die Reaktionsflüssigkeit war gelb gefärbt. Ausbeute 33 % der Theorie.

II. 2,5 g Strychnin, 1,75 g Phosphor 0,0175 g (1 % des angewandten Phosphors) Arsen, 15 g Jodwasserstoffsäure. Versuchsdauer ebenfalls 20 Stunden. Es entwickelten sich hier schon geringere Mengen von Jodphosphonium. Ausbeute 58,3 % der Theorie.

III. 0,3 g Arsen (16 % des angewandten Phosphors) sonst alles wie unter I und II. Ausbeute 75 % der berechneten Menge. Phosphoniumjodid hatte sich in kaum merklicher Menge gebildet. Das Arsen bildete hier, wie bei allen anderen Versuchen bei denen es in grösseren Mengen zur Anwendung kam, mit dem Phosphor eine kompakte Masse, welche das Reduktionsprodukt teilweise eingeschlossen enthielt. Durch mehrmaliges Kochen mit Wasser zerfällt dieselbe und lässt sich dadurch leicht aus dem Siedegefäss entfernen. Die Reaktionsflüssigkeit war hier und bei den folgenden Versuchen von ausgeschiedenem Jod tiefdunkelbraun gefärbt, ebenso zeigte das durch Natronlauge ausgeschiedene ölige bald zäh werdende Produkt ausgesprochene Gelbfärbung.

IV. 5 g Strychnin, 30 g Jodwasserstoffsäure, 2,7 g Phosphor und 1 g Arsen (= 37 % des angewandten Phosphors). Ausbeute 83 %.

V. 25 g Strychnin 150 g Jodwasserstoffsäure, 13 g Phosphor, 7 g Arsen (= 54 % des angewandten Phosphors).

Die Ausbeute wird also nicht mehr gesteigert, wenn die Menge des Arsens über etwa 33 % des Gewichts vom Phosphor steigt. Die Ausbeute von 83 % darf mit Rücksicht auf die unvermeidlichen Verluste bei der Isolierung des Desoxystrychnins als eine nahezu quantitative angesehen werden.

Versuche mit Antimon und Wismut.

I. 1,4 g Phosphor, 0,5 g Antimon (= 36 % des angewandten Phosphors) 2,5 g Strychnin und 15 g Jodwasserstoffsäure. Versuchsdauer 20 Stunden. Temperatur 170°. Phosphoniumjodid hatte sich nicht gebildet. Ausbeute 11 % der Theorie.

II. 1,7 g Phosphor, 0,4 g Wismut (= 24 % vom Phosphor) 15 g Jodwasserstoffsäure, sonst wie bei I. Ausbeute 5 % der berechneten Menge.

Versuche mit Jodwasserstoffsäure und Arsen.

I. 2,5 g Strychnin, 4,2 g Arsen und 15 g Jodwasserstoffsäure wurden 20 Stunden lang auf 170° erhitzt. Aus der braunen Reaktionsflüssigkeit, welche wie bei den anderen Versuchen verarbeitet wurde konnte kein Desoxystrychnin gewonnen werden. Es resultierte nur ein grünes bald zäh werdendes Öl, in welchem kein Jod nachzuweisen war.

Analyse des Desoxystrychnins.

Das zweimal aus Alkohol umkrystallisierte Produkt hatte den Schmelzpunkt 78—80°. Mit salpetriger Säure in saurer Lösung gibt es, wie dies bereits früher von *Tafel**) beschrieben wurde eine rote Färbung. Es krysallisiert mit 3 Molekülen Krystallwasser, welche es zum Teil im Vacuum über Schwefelsäure verliert.

I. 0,6194 g lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0,0850 g.

II. 0,4190 g lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0,0579 g.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{21}H_{26}N_2O . 3 H_2O$	I	II
Verlust:	14,36 %	13,79 %	13,82 %

I. 0,1453 g Substanz gaben 9,7 ccm Stickgas bei 16° und 741,5 mm

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{21}H_{26}N_2O . 3 H_2O$	
N	7,45	7,59.

Ausdehnung der Reduktionsversuche mit Jodwasserstoffsäure, Arsen und Phosphor auf Antrachinon, Phenol, Cytisin.

a) Versuch mit Antrachinon.

5 g Antrachinon, 1,1 g Phosphor, 20 g Jodwasserstoffsäure und 0,6 g Arsen wurden am Rückflusskühler $2\frac{1}{2}$ Stunden lang auf 150° erhitzt. Bei 120° begann die braune Masse zu schmelzen unter stürmischer Entwicklung von Joddampf. Nach Unter-

---

*) Annalen der Chemie **268**. 235.

brechung des Versuches war ausser unveränderter Jodwasserstoffsäure ein schwarzer asphaltähnlicher Kuchen vorhanden. Beim Verreiben desselben mit heissem Wasser geht ein jodhaltiger Körper in Lösung, welcher beim Erkalten in schönen roten Blättchen auskrystallisiert. Ein einfaches Reduktionsprodukt konnte nicht isoliert werden.

b) Versuche mit Phenol.

5 g Phenol wurden mit 50 ccm Jodwasserstoffsäure, 1,7 g Arsen und 3,5 g Phosphor 10 Stunden am Rückflusskühler auf 150⁰ erhitzt. Das Phenol blieb zum grössten Teil unverändert, nebenbei hatten sich in sehr geringer Menge weisse asbestartige Nädelchen gebildet, welche nicht weiter untersucht wurden.

c) Versuche mit Cytisin*).

1 g Cytisin, 0,7 g Phosphor und 0,4 g Arsen wurden mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure 6 Stunden lang im Kölbchen am Rückflusskühler auf 228⁰ erhitzt. Als Jodwasserstoffsäure zu dem Gemisch von Cytisin, Phosphor und Arsen gegeben wurde, trat merkliche Erwärmung ein. In der braunen Reaktionsflüssigkeit waren nach dem Erkalten gelbe Krystalle zu bemerken. Das ganze wurde mit Wasser und Äther in einem Kolben gespült und die braun gefärbte ätherische Lösung (A) von der sauren Flüssigkeit (B) abgehoben. Die Ätherschicht wurde durch etwas Thiosulfat entfärbt, der Äther abgeblasen und der Rückstand der Dampfdestillation unterworfen. Es ging dabei nichts über. Beim Alkalischmachen der sauren Lösung (B) gingen die gelben Krystalle in Lösung. Bei der Dampfdestillation dieser alkalischen Lösung ging ebenfalls nichts über. Aus dem Rückstand schieden sich beim Einengen ölige Tropfen aus, welche in Chloroform aufgenommen wurden. Auf Zusatz von Äther zu dieser Lösung krystallisierten nach einiger Zeit farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 152⁰ aus. Dieselben bestanden also aus unverändertem Cytisin, ihr Gewicht war 0,7 g.

---

*) Vergl. *Freund*, B. B. 36. 16. 34. 617.

Bestimmung der beim Kochen von Jodwasserstoffsäure mit Phosphor, sowie mit Phosphor und Arsen entweichenden Gase.

Um die Wirkung des Arsens bei diesem Reduktionsprozess aufzuklären, schien es mir wichtig, die beim Kochen der Jodwasserstoffsäure mit Phosphor einerseits, sowie mit Phosphor und Arsen andererseits sich bildenden gasförmigen Produkte zu bestimmen und ihr Mengenverhältnis festzulegen.

Ermittlung des aus den beiden Gemengen entwickelten Wasserstoffs.

a) Aus Jodwasserstoffsäure und Phosphor.

15 g Jodwasserstoffsäure und 1,75 g Phosphor wurden in einem Kolben mit eingeschliffenem Gaszu- und -ableitungsrohr im Ölbad auf 140° erhitzt. Vor dem Kochkolben befanden sich zwei Waschflaschen mit Kaliumpermanganat bezw. konzentrierter Schwefelsäure. Die aus dem Apparat austretenden Gase passierten zuerst eine mit Wasser gefüllte *Volhard*'sche Vorlage wodurch die entweichende Jodwasserstoffsäure absorbiert wurde, daran reihten sich drei mit Silbernitrat gefüllte Waschflaschen, durch welche der entwickelte Phosphorwasserstoff zurückgehalten wurde. In der dritten Flasche entstand kein Niederschlag mehr, ein Zeichen, dass die hier austretenden Gase keinen Phosphorwasserstoff mehr enthielten. Dieselben wurden in einem mit Kalilauge (33 Tl. KOH auf 100 Tl. H_2O) gefüllten Eudiometer aufgefangen. Letzteres wurde erst eingeschaltet, nachdem die Luft aus dem ganzen Apparat noch in der Kälte durch einen Strom von Kohlendioxyd verdrängt war. Es konnte dies an der vollständigen Absorption der in dem Eudiometer aufsteigenden Kohlensäure erkannt werden. Erst wenn dies erreicht war wurde das Gemisch $2\frac{1}{2}$ Stunden lang auf 140° erhitzt und nach dem Abdrehen der Flamme noch 15 Minuten lang ein rascher Strom von Kohlendioxyd durchgeleitet, nach welcher Zeit die Gasblasen im Eudiometer wieder vollständig absorbiert wurden. Das auf 0° und 760 mm reduzierte Volumen des Gases im Eudiometer war:

$$v = 17{,}5 \text{ ccm.}$$

Es brannte mit fahler Flamme unter Bildung brauner Dämpfe, die durch Zersetzung des Silbernitrats der Waschflaschen in das Eudiometer gelangt sein dürften.

b) Aus Jodwasserstoffsäure Phosphor und Arsen.

15 g Jodwasserstoffsäure 1,4 g Phosphor, 0,84 g Arsen lieferten unter den gleichen Bedingungen wie unter a, ein Gasvolumen von:

$$v_0{}^0{}_{,760} = 52 \text{ ccm.}$$

Prüfung auf Phosphor- und Arsenwasserstoff.

15 g Jodwasserstoffsäure, 1,4 g Phosphor und 0,84 g Arsen wurden in einem Apparat, der ähnlich wie der oben beschriebene zusammengesetzt war, erhitzt. Die drei Waschflaschen mit Silbernitratlösung, waren hier durch solche mit konzentrierter Salpetersäure ersetzt. Während des Versuches wurde ein mässiger Strom von Kohlendioxyd durchgeleitet. Die aus der letzten Flasche austretenden Gase erzeugten in Silbernitratlösung keinen Niederschlag, Phosphor- und Arsenwasserstoff konnten in ihnen also nicht mehr vorhanden sein. Nach 6 Stunden wurde der Versuch unterbrochen, die salpetersaure Lösung auf dem Wasserbade etwas eingeengt, mit Ammoniak alkalisch gemacht und vorsichtig mit Magnesiamischung versetzt. Hierauf wurde ein Drittel des Volumens Ammoniak zugefügt, 12 Stunden stehen lassen und filtriert. Den Niederschlag löste ich nach dem Auswaschen mit ammoniakalischem Wasser in verdünnter Schwefelsäure, erhitzte diese Lösung mit schwefliger Säure, bis der Geruch nach letzterer verschwunden war und leitete dann Schwefelwasserstoff ein. Da kein Niederschlag entstand, kann Arsenwasserstoff in den entwickelten Gasen nicht anwesend sein. Mehrere analoge Versuche hatten dasselbe Resultat. Bei einem Versuch wurde auch die *Marsh*'sche Arsenprobe ausgeführt, es konnte jedoch kein Spiegel erhalten werden. Aus den Versuchen geht hervor, dass Arsen bei diesem Prozess nicht in Arsenwasserstoff verwandelt wird

Elektrolytische Reduktion des Desoxystrychnins.

Das Desoxystrychnin ist auch in verdünnter Schwefelsäure ziemlich leicht löslich. Nach dem von *Tafel**) ausgearbeiteten Verfahren „über die elektrolytische Reduktion schwer reduzierbarer Substanzen in schwefelsaurer Lösung“ machte ich zwei Versuche mit 30- und 50 %iger Schwefelsäure im geschlossenen Apparat.

I. 2 g Desoxystrychnin in 20 ccm 60 %iger Schwefelsäure gelöst, also Anfangskonzentration 100 g im Liter; Anodenflüssig-

---

*) B. B. **33**. 2209.

keit 50%ige Schwefelsäure. Stromkonzentration 120 Ampère, Kathodenfläche 10 qcm pro Liter, anfängliche Stromausbeute 12,17%. Temperatur 20—46°. Versuchsdauer 4 Stunden 6 Minuten. Wasserstoffverbrauch von 10 g Substanz 1360 ccm, während die Gleichung:

$$C_{21}H_{26}N_2O + 4H = C_{21}H_{28}N_2 + H_2O$$

1420 ccm verlangt.

II. Kathodenflüssigkeit 30%ige Schwefelsäure, sonst wie bei I. Versuchsdauer 2 Stunden 50 Minuten, anfängliche Stromausbeute 25,1%. Wasserstoffverbrauch von 10 g Substanz 1266 ccm.

Die gelb gefärbte Reaktionsflüssigkeit wurde mit Wasser aus der Tonzelle herausgespült, das Reduktionsprodukt durch Kalilauge ausgeschieden und der Niederschlag in Äther aufgenommen. Die mit Kali getrocknete ätherische Lösung hinterliess beim Abdunsten des Äthers farblose Krystalle. Ausbeute aus I 0,7 g, aus II 0.8 g. Aus den Versuchen geht hervor, dass bei Anwendung weniger konzentrierter Säure die Verhältnisse günstiger werden.

Das Produkt der Reduktion war mit dem von *Tafel* beschriebenen Dihydrostrychnolin nach seinem ganzen Verhalten identisch. Zum Überfluss habe ich aus der Base noch das nur kurz beschriebene J o d m e t h y l a t hergestellt, indem ich 2,9 g Dihydrostrychnolin in 5 ccm Methylalkohol löste und einige Minuten am Rückflusskühler kochte. Beim Erkalten schieden sich weisse Nädelchen des Jodmethylates ab, welche nochmals aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Das so erhaltene Produkt enthält nach dem Trocknen zwischen Filtrierpapier ein Molekül Krystallwasser, welches im Vacuum über Schwefelsäure entweicht.

0,9068 g Substanz verloren 0,0336 g.

	Berechnet für $C_{22}H_{31}N_2J, H_2O$	Gefunden
Verlust:	4,6	3,71

0,1075 g Substanz gaben 0,0556 g AgJ

	Berechnet für $C_{22}H_{31}N_2J, H_2O$	Gefunden
J	28,22	27,95

0,2004 g Substanz gaben 10,5 ccm Stickgas bei 24° und 752 mm.

	Berechnet für $C_{22}H_{31}N_2J, H_2O$	Gefunden
N	6,00 %	5,81 %

Lebenslauf.

Ich, Christoph Heimbucher, evangel.-luther. Konfession, geboren am 11. März 1881 zu Dietfurt als Sohn des Brauereibesitzers Christoph Heimbucher und seiner Ehefrau Sofie, geb. Meyer, besuchte zunächst die Volksschule in Dietfurt, sodann die Realschule zu Weissenburg in Bayern, nach deren Absolvierung ich in die chemische Abteilung der Kgl. Industrieschule Nürnberg eintrat. An letzterer bestand ich im Juli 1900 die Reifeprüfung.

Darauf bezog ich im Wintersemester 1900/1901 die Universität zu Würzburg, um mich dem Studium der Chemie zu widmen, legte im Wintersemester 1901/02 das chem. Verbandsexamen ab und arbeitete vom Juni 1902 bis August 1903 unter Leitung des Herrn Dr. Ley, dann vom Oktober 1903 bis jetzt unter Herrn Prof. Dr. Tafel. Seit Sommersemester 1903 bin ich als Assistent für analytische Chemie tätig.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen resp. Praktika der Herren Professoren und Dozenten: Beckenkamp, Borst, Boveri, Des Coudres, Hantzsch, Kraus, Külpe, Ley, Medicus, Regel, Reitzenstein, Schell, Seitz, Tafel, Weygandt, Wien, Wislicenus.

Allen meinen hochverehrten Lehrern sage ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.